

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-251084

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)11月8日

H 01 L 31/04  
21/368  
29/28

6851-5F  
7739-5F  
8526-5F

審査請求 未請求 発明の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 積層型太陽電池の作成方法

⑯ 特 願 昭60-91837

⑰ 出 願 昭60(1985)4月27日

⑱ 発 明 者 島 津 省 吾 大阪市此花区島屋1丁目1番3号 住友電気工業株式会社  
大阪製作所内

⑲ 出 願 人 住友電気工業株式会社 大阪市東区北浜5丁目15番地

⑳ 代 理 人 弁理士 深見 久郎 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

積層型太陽電池の作成方法

2. 特許請求の範囲

(1) 金属基板と、前記金属基板上に第1導電型半導体層、高抵抗層および第2導電型半導体層からなるp-i-n構造を累積してなる半導体層と、前記半導体層上に形成された光透過性導電膜とから構成される積層型太陽電池の作成方法であって、

前記半導体層をラングミュア-ブロッケット法を用いて作成したことを特徴とする積層型太陽電池の作成方法。

(2) 前記半導体層は有機化合物から形成される、特許請求の範囲第1項記載の積層型太陽電池の作成方法。

(3) 光透過性および導電性を有する基板と、前記基板上に第1導電型半導体層、高抵抗層および第2導電型層からなるp-i-n構造を累積してなる半導体層と、前記半導体層上に形成された

金属層とから構成される積層型太陽電池の作成方法であって、

前記半導体層をラングミュア-ブロッケット法を用いて作成したことを特徴とする、積層型太陽電池の作成方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明は太陽電池、特に、p-i-n層を累積した構造を有する積層型太陽電池の作成方法に関する。

〔従来の技術〕

従来、省エネルギーの観点から様々な太陽電池が開発、実用化されている。しかし、いずれにおいても、生産コスト、エネルギー変換効率等の観点からは未だ多くの改良の余地が残されており、種々の改良が行なわれている。

たとえば、アモルファスシリコン(以下、a-Siと記す)太陽電池においては、そのエネルギー変換効率を高めるために、a-Si:Hで形成されるp-i-n構造を複数偏極方向に順次積層す

る方法が浜川らによって提案され、実際に4%のセル変換効率が得られている(たとえば、浜川ら、Appl. Phys. Letters 35, 2, 1979)。

また、中村ら、Digest Tech. Papers of 3rd Photovoltaic Sci. & Eng. Conf. in Japan, 107, 1982においては、 $a\text{-Si:H}/a\text{-Si:Ge:H}$ によるp-i-n構造を1層、2層、3層と積層して太陽電池を構成した場合、そのセル変換効率はそれぞれ6.88%、7.73%、8.5%と順次高まることが報告されている。

またさらに、浜川らは、太陽電池を構成する半導体層の膜厚を薄くしても、そのエネルギー変換効率はわずかに減少しないと報告している(たとえば、浜川ら、Proc. Int. Conf. Photovoltaic Solar Energy, 22, 1980)。

したがって上述の報告から、薄い太陽電池ユニット、たとえばp-i-n構造を多数重ね合わせて太陽電池を構成すれば、単位面積あたりのエネルギー変換効率が非常に高い太陽電池を得ることが

可能となる。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、従来用いられている作成方法であるプラズマCVD(化学的蒸着)法においては、形成される薄膜の膜厚を数1000Å以下にすることが不可能であり、太陽電池を構成する半導体層の膜厚に対する要求条件から、その積層数は10程度が限度である。

さらに、従来の製造方法においては、減圧下で半導体物質を蒸気にした後、化学反応により基板上に半導体物質を蒸着させるので、蒸気圧、化学反応性等の観点から使用可能な材料がどうしても限定される。

それゆえ、この発明の目的は、エネルギー変換効率の高い、かつ使用する半導体材料の種類が限定されない太陽電池の製造方法を提供することである。

〔問題点を解決するための手段〕

この発明においては、太陽電池を構成する半導体層をp-i-n構造を累積した構造とし、かつ

前記p-i-n構造の各々を形成する半導体膜をラングミュア-プロジェット法を用いて形成する。好ましくは、半導体膜を形成する物質は有機物質である。

〔作用〕

ラングミュア-プロジェット法を用いているので、減圧、高圧および高温、低温等の極端な製造条件を必要とせず、温和な条件で半導体膜を作成することが可能となり、従来使用することが困難であった有機物質等を用いることができる。したがって、太陽電池に用いることができる材料の種類が増加する。

また、ラングミュア-プロジェット法を用いているので、半導体膜を構成する半導体膜は単分子膜で形成されるので、極めて薄い膜厚の構造単位(1層のp-i-n構造)の作成が可能となり、非常に多くの構造単位を累積することが可能となる。したがって太陽電池のエネルギー変換効率を増大することが可能となる。

〔発明の実施例〕

まず、ラングミュア-プロジェット法は、たとえば岩波理化学辞典 第3版 p.1188~p.1189などにおいて公知であるが、以下、ラングミュア-プロジェット法について簡単に説明する。

まず、水面の中央に網糸を置いて水面を2分する。一方にベンゼン、エーテルなどの適当な溶媒に溶かした試料を1滴ずつ落していくと溶媒はすぐ蒸発して水面上に単分子膜が形成される。網糸が十分強くなってから、他方側に表面圧の大きい油(ピストン油と呼ぶ)を落して圧縮状態に保つ。表面がきれいに研磨された金属板またはガラス板を試料側に入れて引出すと、水面上の単分子膜は分子の有極性端を板の上に向けた形Aで固体表面に移される。この板を再び水中に押込むと、今度は無極性端同士が互にくっついてAの裏向きの形Bの膜をAの上に作る。この方法を繰り返すことによってABABのY果積膜が形成される。水のpHを適当にするとAAA-の形のZ果積膜やABB-の形のX果積膜を作ることにも可能

である。この方法は即ちプロシエット法とも呼ばれ、固体表面上に累積膜を作る方法として一般に広く用いられている。本発明は上述の方法を用いて太陽電池を作成するものである。

以下、第1図を参照してこの発明の一実施例である積層型太陽電池の作成方法について説明する。

第1図はこの発明の一実施例である積層型太陽電池の概略構成を示す図である。p型半導体膜2はたとえばメロシアンである色素と脂肪族化合物とからなる分子で構成され、また、n型半導体膜3はたとえばトリフェニルメタンである色素と脂肪族化合物とからなる分子で構成される。ここで、脂肪族化合物の鎖の長さは $20\text{\AA} \sim 30\text{\AA}$ である物質、たとえばステアリン酸 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ 、一般には $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ が用いられる。ここで、半導体膜2、3に色素と脂肪族化合物とを混合した分子を用いているのは、色素のみでは単分子膜を構成するのは困難であるからである。次に作成方法について説明する。まず、クロロホルムなどの蒸発性の高い

溶媒にp型半導体物質2を溶かした後、水面上に1滴ずつ落とす。溶媒であるたとえばクロロホルムはすぐに蒸発し、水面上にはp型半導体物質2の単分子膜が形成される。このp型半導体物質2の単分子膜を金属基板1上の表面に形成する。次に、同様の過程を経てp型半導体膜2上にn型半導体膜3を形成する。この過程を順次繰返して所望の枚だけのp-i-n膜を累積する。最後のn型半導体膜上にITO ( $\text{In-Sn Oxide}$ ) やネサガラス等の透明導電膜4を蒸着して電極を構成する。以上の工程により、積層型太陽電池が作成される。

ここで、1層5が形成されるのは、脂肪族化合物の長さが色素の長さより長いので、p型色素とn型色素との間に脂肪族化合物のみの層が形成されて絶縁層となるからである。

光をITO4に照射することにより、この太陽電池に電流が生ずる。

なお、上記実施例においては金属基板上に半導体膜を形成し、その後ITO等の透明導電膜を形成するようにしている。しかし、ITOは蒸着し

た時点では金属光沢を有して光を透過させないので、光透過性を有するITOとするには数百度(℃)に加熱しなければならない。この場合、半導体膜に用いる物質(特に有機材料の場合)によってはこの加熱処理過程時に分解してしまう恐れがある。そこで、このような欠点をなくすために、まず、ITOまたはネサガラスを蒸着し、次に加熱して透明にしたガラス基板上に半導体膜をラングミュア-プロシエット法を用いて累積して半導体膜を形成し、最後に、電極となる金属膜を蒸着して形成する方法が有効である。この場合、金属膜の形成は低温で可能であり、金属膜形成時に半導体膜を構成する物質が分解することはない。

また、上記実施例においては、有機半導体材料を用いているが、用いる半導体材料としては有機半導体材料に限定されないことは言うまでもない。

また、上記実施例においては光透過性の導電膜としてITOやネサガラスを用いているがこれに限定されず、光透過性を有するものであればよい。

【発明の効果】

以上のように、この発明によれば、ラングミュア-プロシエット法を用いて半導体膜を形成して太陽電池を作成している。したがって、減圧、高圧、高温、低温などのような極端な作成条件を必要とせず、温和な条件下で半導体膜を合成することができるので、有機材料などを半導体材料として用いることができ、太陽電池に用いる材料の種類が大幅に増加する。

また、半導体単分子膜を順次累積して半導体膜を形成することができるので、1個のp-i-n構造の膜厚を $100\text{\AA}$ 以下にすることが可能となり、この結果p-i-n構造を極めて多くした太陽電池を作成することができるので、エネルギー変換効率を大幅に増大することが可能となる。

#### 4. 図面の簡単な説明

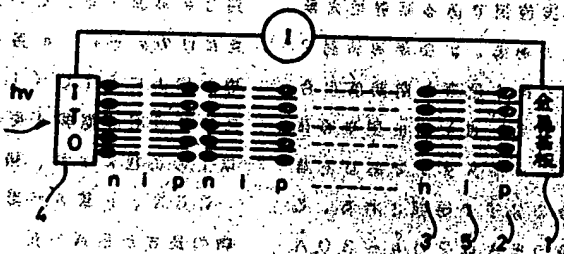
第1図はこの発明の一実施例である太陽電池の概略構成を示す図である。

図において、1は金属基板、2はp型半導体膜、3はn型半導体膜、4はITO、5は高低抗層。

なお、図中、図符号は同一または相当部を示す。

BEST AVAILABLE COPY

第1圖



2: P型半導体膜

3: n型半導体膜

5: 電極層

1: 電圧